

ÜBER EINEN ANALYTISCHEN AUSDRUCK FÜR ABSORPTIONS- UND FLUORESZENZSPEKTREN VON LÖSUNGEN

J. DOMBI, I. KETSKEMÉTY und L. KOZMA

(Institut für Experimentalphysik der József Attila Universität, Szeged)

(Eingegangen am 2. Januar 1964)

Es wurde nachgewiesen, daß die Form der Absorptions- und Emissionsspektren von fluoreszierenden Farbstofflösungen mit einer verhältnismäßig einfachen Formel zu beschreiben ist. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die Frequenz des reinen Elektronenüberganges sowohl aus dem Absorptions-, als auch dem Emissionsspektrum mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.

§ 1. Es wurde bereits von mehreren Autoren versucht, die Gestalt der kontinuierlichen Lichtabsorptions- und Fluoreszenzemissionsspektren von verwickelten mehratomigen Molekülen zu deuten [1]. Bei solchen Untersuchungen werden die absorbierenden bzw. emittierenden Moleküle im allgemeinen durch möglichst einfache Modelle ersetzt und es wird versucht, die Energieverteilung der Moleküle, sowie den Verlauf der Spektren durch Formeln anzunähern, in denen bloß eine geringe Anzahl von Parametern verwendet wird, die mit den zu Grunde gelegten Modellen in Verbindung gebracht werden können. Derartige Näherungsrechnungen sind aber im Falle von vielatomigen Molekülen in gelöstem Zustand nur in geringem Maße geeignet, über die Struktur der Moleküle Aufklärung zu geben. Die Gestalt der Absorptions- und Emissionsspektren der Farbstofflösungen ist nämlich von der chemischen Zusammensetzung der gelösten Stoffe nur wenig abhängig, bloß die Frequenz des reinen Elektronenüberganges wird von der Art und Beschaffenheit des gelösten Stoffes in bedeutenderem Maße beeinflusst. Deshalb schien es uns angebracht, mittels nicht auf Modelle, sondern auf allgemeiner gültige Gesetze bzw. Gesetzmäßigkeiten gegründete Erwägungen analytische Ausdrücke zu finden und zu untersuchen, die möglichst wenige empirische Parameter enthalten, und den Verlauf sowohl der Absorptions- als auch der Emissionsspektren gut wiedergeben, was besonders in dem hinsichtlich der Deutung der Energieübergabe mit und ohne Strahlung so wichtigen Überlappungsgebiete der Spektren der fluoreszierenden Lösungen von Bedeutung ist.

§ 2. Zur analytischen Wiedergabe des Verlaufes der Spektren von verwickelten Molekülen scheint es am geeignetsten, von den beiden Zusammenhängen zwischen den Absorptions- und Emissionsspektren auszugehen, die sich bei fluoreszierenden Lösungen in der Mehrzahl der Fälle — wenigstens in guter Annäherung — gültig erwiesen haben. Diese beiden Beziehungen sind a) die wohlbekannte und genauer von BLOCHINZEW formulierte (ursprünglich von LEWSCHIN angegebene) Spiegel-

symmetrierelation [2], und b) die modifizierte STEPANOWSche Beziehung [3]. Was die BLOCHINZEWSche Relation betrifft, kann auf Grund unserer Untersuchungen [3] über die STEPANOWSche Beziehung gesagt werden, daß auch die Spiegelsymmetrierelation zu modifizieren ist. Die richtige Relation gibt nämlich nicht den Zusammenhang zwischen der Verteilung $f_q(v)$ der Fluoreszenz in Abhängigkeit der Frequenz und dem Absorptionsspektrum $k(v)$ wieder, sondern einen Zusammenhang zwischen $f_q(v)$ und dem Spektrum der sogenannten aktiven Absorption $k_{\text{akt}}(v) = k(v)\eta(v)$, wo $\eta(v)$ die Quantenausbeute der Lösung als Funktion der Frequenz des Erregungslichtes bedeutet. Aus der so modifizierten Spiegelsymmetrierelation

$$\frac{f_q(v)}{v^3} = \text{const} \frac{k_{\text{akt}}(2\nu_0 - v)}{v} \quad (1)$$

(ν_0 bezeichnet die Spiegelfrequenz) und der modifizierten STEPANOWSchen Beziehung

$$f_q(v) = \text{const} k_{\text{akt}}(v) v^2 e^{-\frac{hv}{kT}} \quad (2)$$

ergibt sich, daß das Spektrum der aktiven Absorption in folgender Weise geschrieben werden kann:

$$k_{\text{akt}}(v) = A v e^{\frac{hv}{2kT}} \varphi(v), \quad (3)$$

während das Emissionsspektrum sich wie folgt schreiben läßt:

$$f_q(v) = B v^3 e^{-\frac{hv}{2kT}} \varphi(v) \quad (4)$$

(vgl. [4]). Ferner ist auch leicht einzusehen, daß die in den Gleichungen auftretende Funktion $\varphi(v)$ bezüglich der Spiegelfrequenz ν_0 symmetrisch sein muß.

§ 3. Im Verlaufe der gegenwärtigen Untersuchungen versuchten wir die analytische Form der Funktion $\varphi(v)$ und zugleich auch diejenige der Absorptions- und Emissionsspektren derart zu bestimmen, daß die Funktion $\varphi(v)$ bei Kenntnis der experimentellen Absorptions- und Emissionsspektren einiger organischer Farbstoffe berechnet und dann durch eine einfache analytische Funktion angenähert wurde.

Aus den Gleichungen (3) und (4) ist ersichtlich, daß die Funktion $\varphi(v)$ sowohl aus dem Absorptionsspektrum, als auch aus dem Emissionsspektrum bestimmt werden kann. Wird die Untersuchung von $\varphi(v)$ auf Grund der Gleichung (3) durchgeführt, so ist außer dem Absorptionsspektrum auch die Ausbeutefunktion $\eta(v)$ experimentell zu bestimmen. Es ist zu bemerken, daß — da die Spiegelsymmetrie nie genau erfüllt ist — die aus Gl. (3) bzw. (4) berechneten Funktionen $\varphi(v)$ voneinander mehr oder weniger abweichen.

In Abb. 1 wurde der Logarithmus der auf Grund des aktiven Absorptionsspektrums einer Fluoreszeinlösung der Konzentration 10^{-4} Mol/l berechneten Funktion $\varphi(v)$ (Kurve 1) dargestellt. Zum Vergleich zeigt die Kurve 2 den Verlauf der auf dieselbe Lösung bezüglichen Funktion $\varphi(v)$, bei deren Berechnung aus Gl. (3) $k_{\text{akt}}(v)$ durch $k(v)$ ersetzt wurde. In letzterem Falle, wenn also der spektrale Verlauf von $\eta(v)$ außer Acht gelassen wird, weicht die Gestalt der $\varphi(v)$ Kurve — wie aus der Abbildung ersichtlich — von der symmetrischen stark ab; dagegen zeigt die aus dem Spektrum der aktiven Absorption berechnete Funktion $\varphi(v)$ einen symmetrischen Verlauf.

Die Maximumstelle der auf die genannte Fluoreszeinlösung bezüglichen Funktion $\varphi(\nu)$ (Abb. 1, Kurve 1) ist $\nu'_0 = 600 \cdot 10^{12}$ Hz; die Frequenz des reinen Elektronenüberganges ergibt sich auf Grund der Untersuchung der Spiegelsymmetrie nach Gl. (1) zu $\nu_0 = 598 \cdot 10^{12}$ Hz. Die Abweichung zwischen ν'_0 und ν_0 beträgt demnach nur 0,3%. Die Maximumstelle der Kurve 2 stimmt praktisch mit derjenigen der Kurve 1 überein, auch falls die Temperatur von 25 °C auf 50 °C geändert wird. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Aluminium-Morin, Trypaflavin, Rhodulin Orange, Rhodamin B und Eosin erhalten (Abb. 2). Bei der Berechnung der in Abb. 2 dargestellten Funktionen $\varphi(\nu)$ wurden die von uns experimentell bestimmten Funktionen $\eta(\nu)$ berücksichtigt.

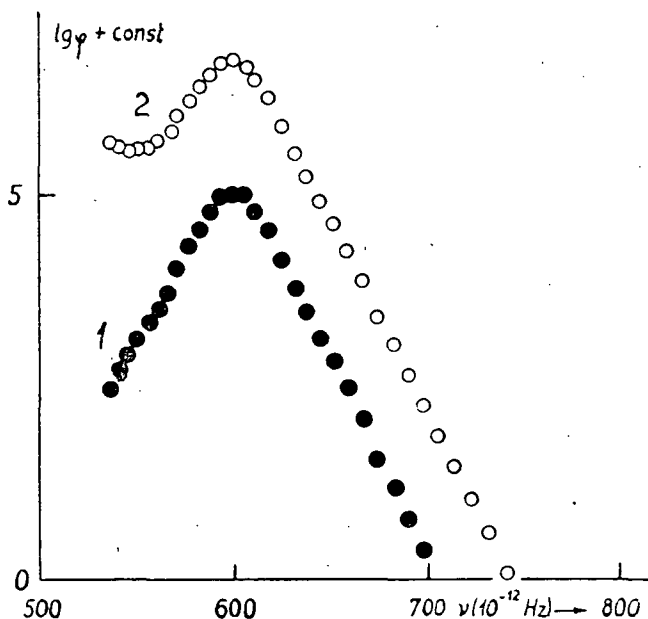


Abb. 1

Auf diese Weise kann also die Frequenz ν_0 des reinen Elektronenüberganges auch aus dem Absorptionsspektrum allein bestimmt werden.

Die auf Grund der Emissionsspektren der verschiedenen Lösungen mit Gl. (4) berechneten Funktionen $\varphi(\nu)$ zeigt Abb. 3 für Aesculin, Aluminium-Morin, Trypaflavin, Fluoreszein, Rhodulin Orange, Eosin, Rose bengale und Rhodamin B. Die Maximumstellen dieser Funktionen $\varphi(\nu)$ stimmen mit den Spiegelfrequenzen der betreffenden Lösungen ebenfalls mit einer maximalen Abweichung von 1% überein. Aus den logarithmisch dargestellten Diagrammen der Abbildungen (2) und (3) ist ersichtlich, daß die einzelnen Kurvenzweige mit wachsender Entfernung von der Maximumstelle immer mehr durch Geraden angenähert werden können, woraus folgt, daß die einen nahezu symmetrischen Verlauf aufweisenden Funktionen $\varphi(\nu)$ in der Form $\varphi(\nu) = \text{const. sech}[a(\nu - \nu_0)]$ ausgedrückt werden können. Bei Anwendung

dieser Annäherung lassen sich die Absorptions- bzw. die Emissionsspektren durch die Formeln

$$k_{\text{akt}}(\nu) = A\nu e^{b\nu} \operatorname{sech} [a(\nu_0 - \nu)] \quad (5)$$

bzw.

$$f_q(\nu) = B\nu^3 e^{-b\nu} \operatorname{sech} [a(\nu - \nu_0)] \quad (6)$$

darstellen, worin $b = h/2kT$ ist.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen wurde zuerst die Erfüllung der Beziehung (6) geprüft. Aus den Ergebnissen der Berechnungen konnte die folgende Folgerung

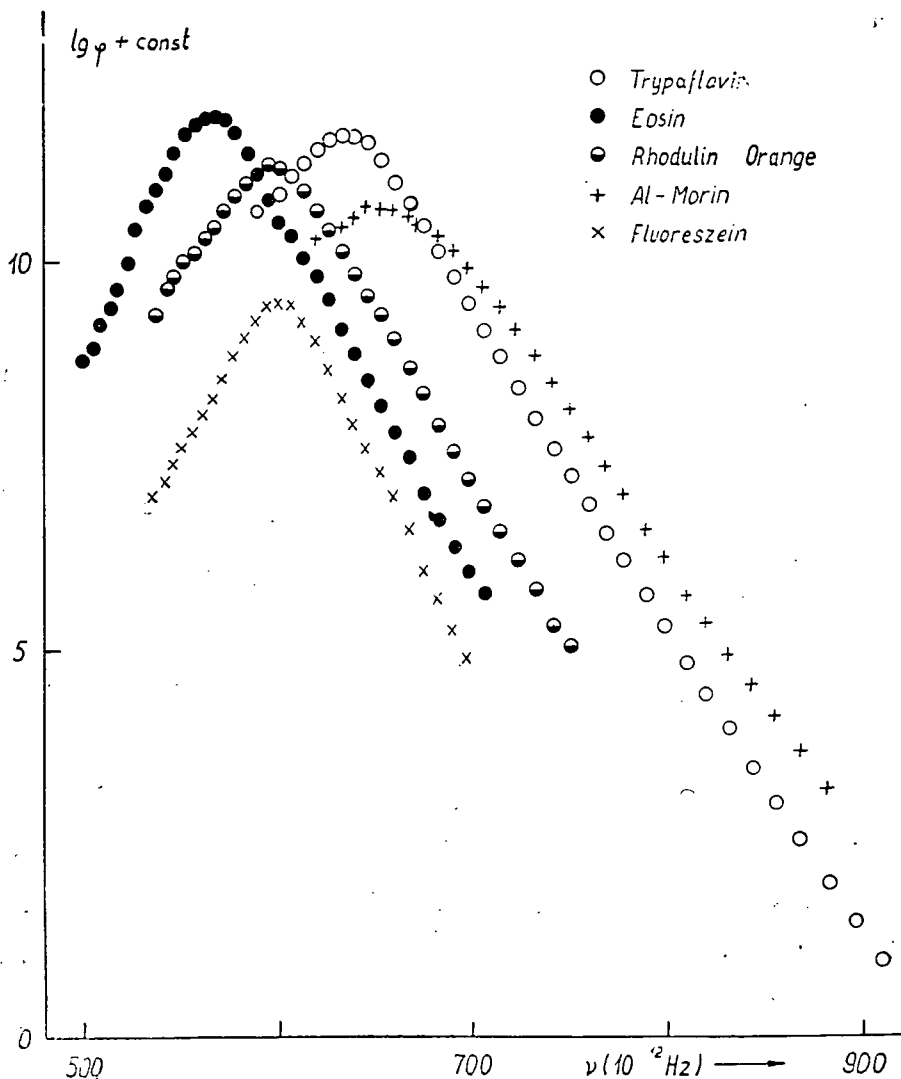


Abb. 2

gezogen werden: Wird in Gl. (6) die absolute Temperatur T der Lösung durch eine ihr nahestehende „effektive Temperatur T^* der Moleküle“ ersetzt, so wird bei entsprechender Wahl des Parameters a der Verlauf des Emissionsspektrums durch Gl. (6) befriedigend wiedergegeben¹. Als Beispiel wird in Abb. 4 für Rhodamin B, Fluoreszein und Trypaflavin gezeigt, wie weit die nach (6) berechneten Spektren die gemessenen annähern. Die Kurven der Abbildung stellen die mit den dort angegebenen Parameterwerten berechneten Spektren dar, neben denen die betreffenden Meßpunkte eingezeichnet sind.

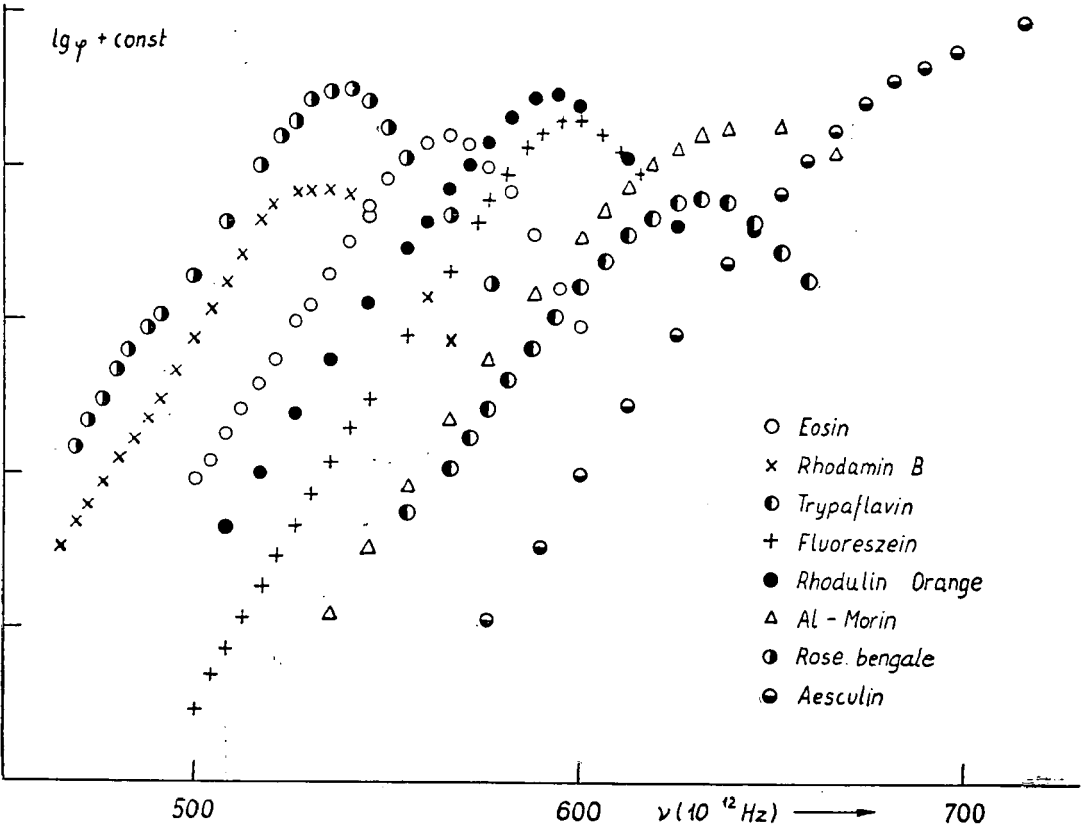


Abb. 3

Zur Prüfung der Genauigkeit der auf die Absorptionsspektren bezüglichen Formel (5) wurden in Abb. 5 die berechneten und die gemessenen Absorptionsspektren der letzterwähnten drei Stoffe dargestellt.

¹ Im Falle dem Spiegelsymmetriegesetz weniger genau genügender Lösungen weichen die berechneten und gemessenen Spektren mit wachsender Entfernung von ν_0 immer stärker voneinander ab.

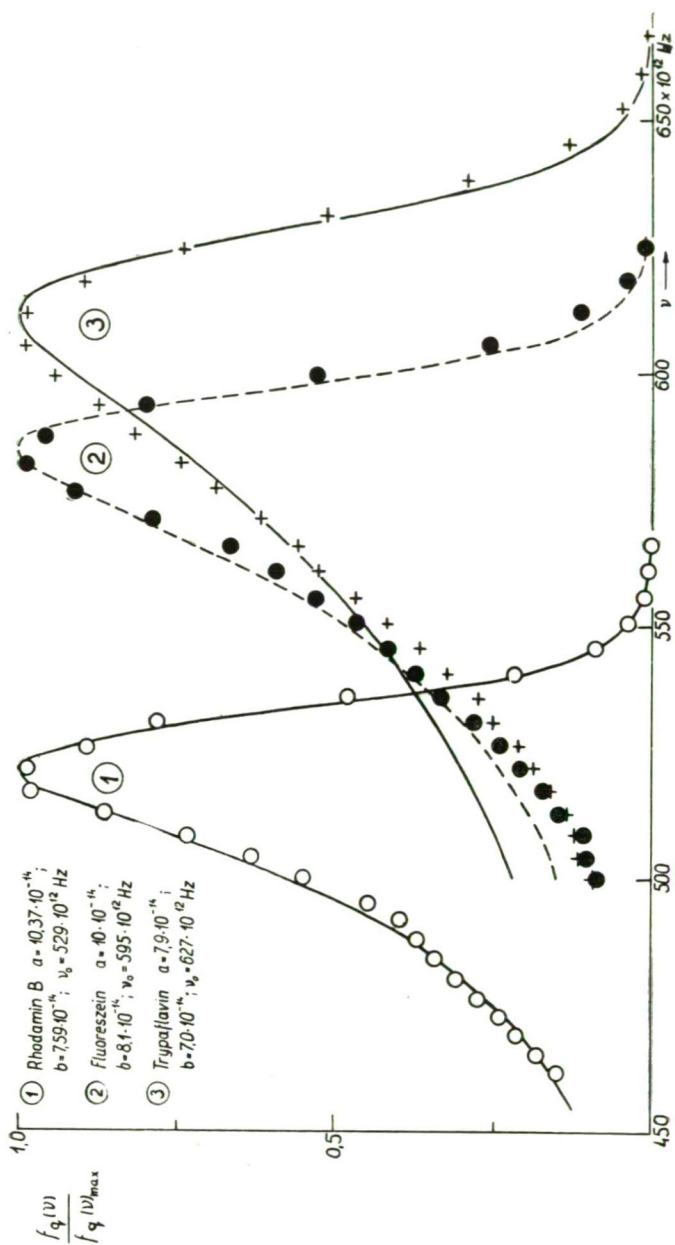


Abb. 4

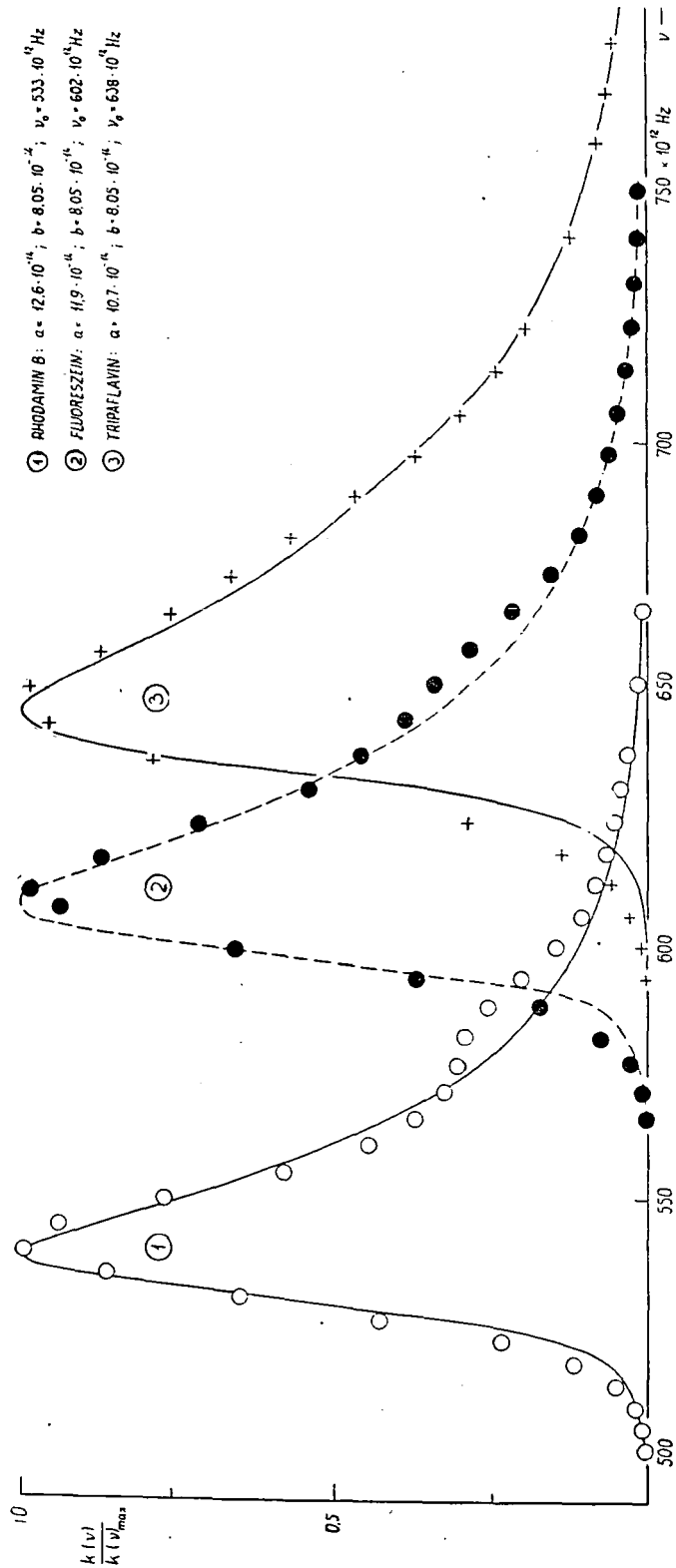


Abb. 5

Aus den Abbildungen 4 und 5 geht hervor, daß sowohl die Absorptions-, als auch die Emissionsspektren der einzelnen Stoffe sich mit Hilfe von verhältnismäßig wenig voneinander abweichenden Parametern annähern lassen; die Übereinstimmung der berechneten und der gemessenen Spektren ist im Falle des Fluoreszeins am besten.

* * *

Verfasser haben Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, Direktor des Institutes für Experimentalphysik der Universität Szeged, für sein ständiges Interesse und seine wertvollen Ratschläge aufrichtig zu danken.

Literatur

- [1] Die Übersicht der Literatur s. z. B.: Степанов, Б. И.: Люминесценция сложных молекул (Минск, Изд. АН БССР, 1956).
- [2] Blochinzew, D. J.: J. Phys. URSS **1**, 117 (1939).
- [3] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai: Ann. Phys. **7**, 342 (1961).
- [4] Степанов, Б. И., Л. П. Казаченко: ДАН **112**, 1027 (1957).

О АНАЛИТИЧЕСКОМ СООТНОШЕНИИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ

Й. Домби, И. Кечкемети и Л. Козма

Показано, что спектры поглощения и излучения флуоресцирующих растворов можно описать сравнительно простыми формулами. Из исследований видно, что частоту чисто электронного перехода можно определить или из спектра поглощения или из спектра излучения достаточно точно.